





HOSE FOR FUEL TRANSPORT

Patent number: JP2000291849
Publication date: 2000-10-20
Inventor: NISHI EIICHI; SASAKI TORU; NAGASHIMA MASAKO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** *F16L11/12; F16L11/12; (IPC1-7): F16L11/127; B32B1/08; B32B7/02; B32B27/30; F16L11/04*
- **European:** F16L11/12
Application number: JP19990307555 19991028
Priority number(s): JP19990307555 19991028; JP19990028294 19990205

Also published as:

 EP1156254 (A1)
 WO0046536 (A)
 US6679297 (B1)
 EP1156254 (B1)

Report a data error he

Abstract of JP2000291849

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hose for fuel transport which is excellent in heat resistance and fuel transmissivity and consists of a fluorocarbon resin layered product. **SOLUTION:** Inner and outer layers of a layered hose are formed of a fluorocarbon resin, and the fluorocarbon resin is selected among an ethylene tetrafluoroethylene copolymer, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride polymer, etc. A corrugated area is formed to improve the bendability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-291849
(P2000-291849A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト (参考)
F 1 6 L 11/127		F 1 6 L 11/12	G 3 H 1 1 1
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08	B 4 F 1 0 0
7/02	1 0 4	7/02	1 0 4
27/30		27/30	D
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-307555

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-28294

(32) 優先日 平成11年2月5日 (1999. 2. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 西 栄一

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2号 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 佐々木 徹

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2号 旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料輸送用ホース

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性及び燃料透過性に優れたフッ素樹脂積層体からなる燃料輸送用のホースを提供する。

【解決手段】 内層及び外層が共にフッ素樹脂からなる積層ホースとし、フッ素樹脂は、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体及びフッ化ビニリデン系重合体等から選択される。また、波形領域を形成して曲げ性を向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性を有するフッ素樹脂層である内層と、導電性を有しないフッ素樹脂層である外層からなることを特徴とする燃料輸送用ホース。

【請求項2】 前記ホースは、その途中に波形領域を有する請求項1に記載の燃料輸送用ホース。

【請求項3】 内層および外層を構成するフッ素樹脂が、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体及びフッ化ビニリデン系重合体から選択される請求項1又は2に記載のホース。

【請求項4】 内層および外層を構成するフッ素樹脂層を成形において一体化してなる請求項1～3のいずれかに記載のホース。

【請求項5】 導電性を有するフッ素樹脂層の体積固有抵抗が、 $1 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1～4のいずれかに記載のホース。

【請求項6】 連続使用温度が 150°C 以上のフッ素樹脂からなる請求項1～5のいずれかに記載のホース。

【請求項7】 フッ素樹脂の燃料透過係数が $6 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である請求項1～6のいずれかに記載のホース。

【請求項8】 ホース材料の全成分に対するフッ素樹脂成分の含有量が60重量%以上である請求項1～7のいずれかに記載のホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、帯電防止性及び燃料透過防止性に優れたフッ素樹脂積層体からなる燃料輸送用の積層ホース（以下、単に燃料ホースと称することがある。）、より詳しくは、内層および外層が共にフッ素樹脂からなる燃料ホースに関する。

【0002】また本発明は、その途中に波形領域を有するため、彎曲、縮み、握りが可能であり、曲げ加工することなく自動車のエンジンルーム内に装着しうる燃料ホースに関する。

【0003】

【従来の技術】エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、ETFEともいう。）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体（以下、FEPともいう。）、フッ化ビニリデン系重合体（以下、PVdFともいう）等のフッ素樹脂は、耐薬品性、耐候性、表面特性等に優れるため、幅広い分野で用いられている。例えば、これらのフッ素樹脂フィルムは金属やガラス等の無機材料や合成樹脂類等の有機材料からなる基材の表面被覆材として用いられている。また、フッ素樹脂シートと他の基材シートとの積層体は、自動車等の燃料輸送用ホース、耐薬品性を必要とする工業薬品用の輸送用ホース等に用いられており、フッ素樹脂層は、通常、内層の輸送燃料成分の透過を阻止するバリア層と

して用いられている。

【0004】通常、燃料ホースは、内層の輸送燃料成分の透過を防止するバリア層がフッ素樹脂であり、これに接着層を介して外層のポリアミド6、ポリアミド11、及びポリアミド12などが積層された多層構造がとられている。しかしながら、地球環境保全の一貫としてリサイクルが望まれている現在、こうした多層構造部品では、リサイクルが非常に困難となる問題がある。

【0005】加えてフッ素樹脂は、高い絶縁性を有しているため、内層にフッ素樹脂を使用する場合には、特に液体及びガス燃料通過時に帯電を生じやすく、放電による引火や爆発の危険性がある。そこで、フッ素樹脂の帯電防止化が必要とされる。

【0006】また、近年地球環境保全の観点から、自動車等の移動発生源から排出される CO_2 、 NO_x 、 SO_x 等の燃焼排出ガスのクリーン化、排出抑制が求められているが、それと共に、燃料配管系及びガス排出系の燃料輸送ホース隔壁を通しての燃料揮発性炭化水素等の拡散による大気中への漏洩防止を含めた厳しい排気ガスの総量規制が実施されている。しかしながら、世界的な規模での環境悪化に対応すべく、さらにより厳しい法規制が考慮されており、本発明者らの認識では、近いうちに、例えば燃料ホース隔壁からの揮発性の炭化水素の漏洩量は、実質的に測定限界以下に押えることが要求されるようになることは必至であると考えられる。

【0007】従来より、燃料バリア性を向上させた自動車用の燃料配管系及びガス排出系に使用される燃料ホースとして、種々の材料構成のものが提案されているが、上記したような、実質的に炭化水素漏洩・透過量を極限まで減少させることが要求される厳しい規制をクリアするには、到底充分とは言えない。

【0008】すなわち、現在車両一台あたりの炭化水素漏洩量が 2 g/day 以下から 0.2 g/day 以下に規制が強化されようとしている。その場合、燃料輸送用ホースのライン、すなわち燃料タンクからエンジンのインジェクタへ燃料を導く両端に接続用のコネクタを備えているユニットの部分に対して、ホース外表面積当たりの炭化水素漏洩量が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、好ましくは $0.001 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下（実質的には検出限界以下）であることが要求される。

【0009】また、従来の燃料ホースでは、エンジン等の環境雰囲気温度が高い領域での燃料炭化水素の漏洩防止についても充分な性能を有しているとは言えない。

【0010】さらに燃料ホースは、基本的に、それぞれ自動車の特定構造における配置及びスペース上の制約に対応させるため、押出成形により製造した直管状チューブの全長にわたって、種々の角度に曲げ加工が施される。ホースの曲げ加工は、工程が増えるというだけではなく、しわが形成されるおそれがある。しわが形成されると、その領域に応力が集中し、ホースの使用寿命が大

幅に短くなると云う問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料の揮発性炭化水素の透過量を極限まで防止し、優れた帯電防止性、優れた耐熱性を有し、高温領域においても良好に使用可能であり、かつ、望ましくは曲げ加工することなく自動車に搭載できる燃料ホースを提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決するためになされたものであって、本発明に従えば、導電性を有するフッ素樹脂層である内層と、導電性を有しないフッ素樹脂層である外層からなることを特徴とする燃料輸送用ホース、が提供される。また、本発明に従えば、その途中に波形領域を有する燃料輸送用ホースが提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。従来、内層に、輸送燃料成分である揮発性炭化水素の透過を防止する層（バリヤ層）が低透過性であるフッ素樹脂を使用し、その外周の外層として、接着層を介してナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド樹脂を使用した多層構造の燃料ホースは公知である。

【0014】これに対して本発明においては、内層ばかりでなく、外層もフッ素樹脂を使用することを特徴とする。内層および外層に用いるフッ素樹脂としては特に限定するものではないが、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体及びフッ化ビニリデン系重合体から選択されるものが好ましい。内層および外層としては、異なった樹脂を選択してもよいが、リサイクルの容易なこと等を考慮し同一のフッ素樹脂を用いることがより好ましい。

【0015】本発明において、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体（ETFE）としては、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）とエチレンとを70/30～30/70（モル比）の割合で共重合させたもの、またさらにこれらのモノマとさらに1種のまたはそれ以上のフルオロオレフィンやプロピレン等のエチレン以外の炭化水素系のオレフィン等のモノマとを共重合させたもの等が好ましく使用される。より好ましい共重合体としては、TFE/エチレン/他のモノマがモル比で（65～35）/（20～60）/（0～40）、特に好ましくは、（60～50）/（30～60）/（0～5）の割合で共重合されたものである。

【0016】このような共重合可能なオレフィンとしては、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン；フッ化ビニリデン、（パーフルオロブチル）エチレン等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン；アルキルビ

ニルエーテルや（フルオロアルキル）ビニルエーテル等のビニルエーテル類；（フルオロアルキル）メタクリレートや（フルオロアルキル）アクリレート等の（メタ）アクリレート類等種々のモノマを使用できる。さらに、これらとともに、第3のモノマとして、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPPという。）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の重合性不飽和基に水素原子を有しないモノマを併用することも出来る。

【0017】また、本発明においてTFE-HFPP系共重合体（以下、FEPと云う。）としては、TFEとHFPPとを85～95/5～15（モル比）の割合で共重合させたもの、またさらに、これらのモノマに1種またはそれ以上の含フッ素モノマを共重合させたものが好ましい。ここで共重合可能な含フッ素モノマとして、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFEと云う。）、ヘキサフルオロイソブチレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フルオロ（アルキルビニルエーテル）などが代表的なものとして例示される。

【0018】本発明において、フッ化ビニリデン系重合体（PVdF）としては、通常のポリフッ化ビニリデンだけでなく、フッ化ビニリデンと共重合可能な少なくとも一種の含フッ素モノマを含む共重合体をも包含する意味で使用する。ここでフッ化ビニリデンと共重合可能な含フッ素モノマとしては、TFE、HFPP、CTFE、ヘキサフルオロイソブチレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フルオロ（アルキルビニルエーテル）等が代表的なものとして例示される。共重合体中のフッ化ビニリデンの量は、少なくとも35モル%以上であることが好ましい。

【0019】燃料ホースは、エンジンルーム内が通常125℃以上になることを考慮し、連続使用温度がそれよりも高いことが好ましく、150℃以上であることがより好ましい。本発明で用いる上記したフッ素樹脂は、いずれも連続使用温度が150℃以上のものである。

【0020】この連続使用温度は、ASTM D-3045に規定された方法により、引張破断伸度の半減期を温度を変化させて求め、10万時間の外挿温度から求める。

【0021】これらのフッ素樹脂を内層として用いる場合は、燃料透過係数が $6\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0022】ETFE、FEP、PVdFは、好ましくは、室温で固体の重合体であり、それ自体熱可塑性樹脂、エラストマ等として使用できるものが好ましい。これらは、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法により製造できる。

【0023】本発明のホース構成の基本となる上記2層積層構造は、成形において一体化することが好ましい。すなわち、外層と内層を構成するフッ素樹脂材料を熟融

着を利用して、プレス成形、共押出成形により形成するものである。内層、外層のフッ素樹脂として、同一のものをを用いることにより、成形で一体化する場合の層間の結合強度をより高めることができる。共押出成形する場合の温度条件は、100℃以上、好ましくは外層または内層のいずれかの軟化温度以上である。このような条件で共押出成形して、ホース(チューブ)が製造される。なお、2層構造を基本とする多層構造の場合、まず押出機で最内層のチューブを成形し、その外周面に押出機で外周チューブを順次形成してもよい。

【0024】本発明においては、内層のフッ素樹脂層に導電性を有する材料を配合して導電性を有する層とすることにより、燃料が流れた場合に発生する静電気を散逸させ除去しうるようにする。

【0025】このような帯電防止化のための導電性材料の配合は、チューブ形成を行う前に予め熔融混合してペレットを作成しておくのが好ましい。この熔融混合は、少なくともフッ素樹脂成分が熔融する温度において機械的に混練されることが必要である。たとえば、高温ニード、スクリュ式押出機などを用いることができる。好ましくは、より均一に導電性材料を混合するため、同方向二軸押出機を用いることが望ましい。

【0026】導電性材料としては、銅、ニッケル、銀等の金属粉末；鉄、ステンレス等の金属繊維；カーボンブラックや、酸化亜鉛、ガラスビーズ、酸化チタン等の表面を金属スパッタリング、無電解メッキ等によるコーティングした金属化無機化合物が好ましいものとして挙げられる。中でもカーボンブラックは、粒子表面に水酸基やカルボキシル基が存在し、これらが接着性基として内層の接着性を向上させることが可能であるため、最も好ましい。

【0027】導電性材料を内層を形成するフッ素樹脂に高濃度に分散させて導電性を有する成形用材料が得られる。

【0028】導電性を有する層中の導電性材料の配合量は、フッ素樹脂の種類、積層体の導電性能、成形条件等により適宜決められるが、おおむね樹脂100重量部に対して1~30重量部、特に5~20重量部の範囲が好ましい。導電性を有する層の体積固有抵抗は、帯電防止機能として、1~10³Ω・cm、好ましくは10²~10³Ω・cmの範囲が望ましい。

【0029】本発明における積層ホースにおいては、特に限定されないが、積層ホースの直管部の外径は5~30mm、内径は3~25mmの範囲が好ましい。また、ホースを構成する各チューブの厚みは、特に限定されないが、内層は、0.02~3.0mm、好ましくは0.05~2.0mmの範囲が望ましい。一方、ホースの波形領域の場合、その太い部分、細い部分は、いずれも外径は5~30mm、内径は3~25mmの範囲が好ましい。また、ホースを構成する各チューブの厚みは、特に

限定されないが、内層は0.02~3.0mm、好ましくは0.05~2.0mmが好ましい。

【0030】本発明においては、内層、外層共にフッ素樹脂で構成する2層構造を基本とするが、本発明にかかるホースの特性を損なわない限り、さらに当該2層構造に、最内層、最外層等を設けることができる。すなわち、ホース補強のための繊維補強層等を設けてもよい。また、層間の結合力を強化して積層体の層間剥離を防止するための接着剤からなる結合層を有していてもよい。これらの最内層や最外層は、フッ素樹脂で構成する2層構造のホースを成形において一体化した後、接着等の手段によりこの一体成形物の外表面等に設けることになる。フッ素樹脂以外の最内層や最外層を設ける場合は、耐熱性があり、連続使用温度が好ましくは150℃以上ある樹脂が好ましい。例えば、塩素化ポリエーテル、ナイロン11、ナイロン12、ポリイミド等である。

【0031】本発明のホースを形成する外層および内層のフッ素樹脂層には、積層体の性能を損なわない範囲において必要に応じ、熱可塑性樹脂、シリカ、カーボン、ガラス繊維や炭素繊維等の充填剤、顔料、可塑剤、接着付与剤、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤等の任意の成分を混合することが可能である。

【0032】なお、本発明においては、ホース材料の全成分に対するフッ素樹脂成分の含有量が、60重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

【0033】本発明のホースにおいては、その途中に波形領域を有するものであってもよい。このような波形領域とは、ホース本体途中の適宜の領域を、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、またはコルゲート形状等に形成した領域である。

【0034】本発明のホースは、かかる波形の折目が複数個環状に配設されている領域を有することにより、その領域において環状の一侧を圧縮し、他側を外方に伸張することができるので、応力疲労や層間の剥離を伴うことなく容易に任意の角度で曲げることが可能になる。

【0035】本発明の燃料ホースの波形領域は、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することが出来る。

【0036】なお、本発明の燃料ホースは、ホースの全長にわたって波形領域を有するものだけでなく、部分的に波形領域を有するものであっても良い。

【0037】また本発明の燃料ホースの、内層や外層を構成するフッ素樹脂等の燃料バリア性すなわち揮発性炭化水素等の燃料透過係数の測定は、JIS Z-0208に規定された方法に準じ、暴露温度：60℃において行う。

【0038】本発明の燃料ホースの帯電防止性能は、体積固有抵抗率を測定した結果より評価する。

【0039】体積固有抵抗は、次の方法にて測定する。サンプルとしては、チューブを5 cm切断し、さらに縦に切断したものを使用する。三菱化学製L o r e s t a A Pを用い、四端針プローブをサンプルの内層面に1 kg 荷重で接触させ、体積固有抵抗を測定する。

【0040】

【作用】本発明の燃料輸送用ホースは、内層および外層共にフッ素樹脂を用いた積層体からなるホースであり、耐熱性が高く、またエンジン等の環境雰囲気が高い領域での燃料の揮発性炭化水素の漏洩防止性に優れた特性を有する。従って、自動車等から排出される揮発性炭化水素の漏洩量を、単に内層にバリヤ層としてのフッ素樹脂を使用していた場合に比較して、極限まで減少させることができる。また、本発明のホースは内層のフッ素樹脂層は導電性材料が配合された導電性を有する層であり、十分な帯電防止性を有するものである。

【0041】さらに、本発明の燃料ホースは、好ましくは波形領域を有することにより、エンジンルーム内の構造配置にあわせて、応力疲労や層間の剥離を伴うことなく、容易に任意の角度で曲げて装着することが可能である。

【0042】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

【0043】(1) まず、ホースを成形するための樹脂ペレットを準備した。

【参考例1】懸濁重合によりエチレンに基づく重合単位／TFEに基づく重合単位／(パーフルオロブチル)エチレンに基づく重合単位＝52／46／2.0 (モル比) のETFEを製造した(以下、重合体Aと称する。)

【0044】その後、重合体Aを1軸の押出機を用いて、温度270℃、滞留時間3分間の条件で熔融混練してペレット1を得た。

【0045】また、重合体Aを100部、導電性材料としてカーボンブラック(電気化学(株)社製、デンカブラック)20部を予め混合し、同方向二軸押出機を用いて温度300℃、滞留時間3分間の条件にて熔融混練しペレット2を得た。

【0046】【参考例2】PVdFのペレット3(KFポリマー #1100 呉羽化学(株)社製)100部に、導電性材料としてカーボンブラック(電気化学(株)社製、デンカブラック)20部を予め混合し、同方向二軸押出機を用いて温度240℃、滞留時間3分間の条件で熔融混練しペレット4を得た。

【0047】【参考例3】FEPのペレット5(NP-30 ダイキン工業(株)社製)を100部に、導電性材料としてカーボンブラック(電気化学(株)社製、デンカブラック)20部を予め混合し、同方向二軸押出機

を用いて温度310℃、滞留時間3分間の条件で熔融混練しペレット6を得た。

【0048】(2) 実施例、比較例における燃料透過係数の測定は以下のように行った。

① 底板が60 mmφ(透過面積: 28. 3 cm²)、高さ50 mmのアルミニウム製カップ(上部にネジ部を設けて透過試験用のシートまたはフィルムで蓋ができるようにしたもの)に、イソオクタンとトルエンの体積比1: 1の混合燃料液(以下、これをFuel-Cと称する。)100 mlを入れ、実施例1～3で作製したフィルムに金網を重ねた材料で蓋をし、周辺部をシールして締め込んで密封する。

【0049】この容器を下向きにして内容液がフィルムに接する形で防爆型のオープンに入れ、60℃に加熱してその重量変化を測定し、重量低下速度が一定になったときの重量低下速度から、60℃における燃料透過係数-1 (g・mm/m²・day)を算出する。

【0050】② また、イソオクタンとトルエンの体積比1: 1の混合燃料液(Fuel-C)85 mlとメタノール15 mlを入れ(以下、これをFuel-M15と称する。)、上記と同様にして、実施例1～3及び比較例1～2で作製したフィルムに金網を重ねた材料で蓋をし、周辺部をシールして締め込み密封する。

【0051】この容器を下向きにして内容液がフィルムに接する形で防爆型のオープンに入れ、60℃に加熱して上記と同様にしてその重量変化を測定し、60℃における燃料透過係数-2 (g・mm/m²・day)を算出する。

【0052】(3) 以下、実施例1～6、比較例1～4において、上記樹脂ペレットを使用してホースを形成した。

【0053】【実施例1】

(i) 参考例1で得たペレット1をチューブ外層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて300℃で滞留時間2分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。同じく参考例1で得たペレット2をチューブ内層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて320℃で滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。

【0054】共ダイの温度を310℃に設定し、ペレット1、ペレット2からなるチューブを作成した。外層、内層の厚みは、それぞれ0. 85 mm及び0. 15 mmであり、外径8 mm、内径6 mmである燃料輸送用の積層ホースが得られた。ペレット2から形成された内層の導電層の体積固有抵抗は、 $3. 2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0055】(ii) また、内層を形成するペレット1を用いて30 mm口径の押出機(L/D: 24)において290～300℃の温度で押出し、厚さ100 μm、幅120 mmのフィルム1を成形した。そのフィルム1を用

いて燃料透過試験を行った。

【0056】〔実施例2〕

(i) 参考例2に記載したペレット3をチューブ外層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて240℃で滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。同じく参考例2で得られたペレット4をチューブ内層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて260℃で滞留時間2分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。

【0057】共ダイの温度を250℃に設定し、ペレット3、ペレット4からなるチューブを作成した。外層、内層の厚みは、それぞれ0.80mm及び0.20mmであり、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースが得られた。ペレット4から形成された内層の導電層の体積固有抵抗は、 $2.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0058】(ii) また、PVdFのペレット3を用いて30mm口径の押出機(L/D:24)において230~250℃の温度で押出し、厚さ100μ、幅120mmのフィルム2を成形した。そのフィルム2を用いて燃料透過試験を行った。

【0059】〔実施例3〕

(i) 参考例3のFEPのペレット5をチューブ外層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーン310℃で滞留時間2分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。同じくペレット6をチューブ内層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーン330℃で滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。

【0060】共ダイの温度を320℃に設定し、ペレット5、ペレット6からなるチューブを作成した。外層、内層の厚みは、それぞれ0.90mm及び0.10mmであり、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースが得られた。ペレット6から形成された内層の導電層の体積固有抵抗は、 $5.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0061】(ii) また、FEPのペレット5を用いて30mm口径の押出機(L/D:24)において300~310℃の温度で押出し、厚さ100μ、幅120mmのフィルム3を成形した。そのフィルム3を用いて燃*

*料透過試験を行った。

【0062】〔比較例1〕

(i) ナイロン12(以下、PA12と表示することがある。)のペレット7(L-2121、ダイセル・ヒュルズ(株)社製)をチューブを形成するシリンダに供給した。輸送ゾーンにおける温度を200~240℃とし、チューブ用ダイの温度:240℃においてナイロン12単層のチューブを作製した。層の厚みは、1.00mmであり、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用チューブを作製した。

【0063】(ii) また、ナイロン12のペレット7を用いて30mm口径の押出機(L/D:24)において300~310℃の温度で押出し、厚さ100μ、幅120mmのフィルム4を成形した。そのフィルム4を用いて燃料透過試験を行った。

【0064】〔比較例2〕

(i) ナイロン12のペレット7(L-2121、ダイセル・ヒュルズ(株)社製)をチューブをチューブ外層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて240℃で滞留時間3分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。同じく参考例2で得られたペレット4をチューブ内層を形成するシリンダに供給し、シリンダの熔融ゾーンにおいて260℃で滞留時間2分後、シリンダの輸送ゾーンに移送させた。

【0065】共ダイの温度を250℃に設定し、外層がPA12のペレット7、内層がペレット4からなるチューブを作成した。外層、内層の厚みは、それぞれ0.80mm及び0.20mmであり、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースが得られた。ペレット4から形成された内層の導電層の体積固有抵抗は、 $2.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0066】(ii) また、導電材であるカーボンブラックを配合したPVdFのペレット4を用いて30mm口径の押出機(L/D:24)において230~250℃の温度で押出し、厚さ100μ、幅120mmのフィルム5を成形した。そのフィルム5を用いて燃料透過試験を行った。以上の結果を表1に示した。

【0067】

【表1】

	内層材料	外層材料	連続使用温度(℃)	燃料透過係数-1 ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)	燃料透過係数-2 ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)
実施例1	ETFE	ETFE	165	1.68	4.6
実施例2	PVdF	PVdF	150	2.89	5.9
実施例3	FEP	FEP	200	0.52	2.1
比較例1	PA12	PA12	90	20.6	142.6
比較例2	PVdF	PA12	90	3.50	6.7

【0068】〔実施例4〕実施例1と同様にしてペレット1、ペレット2からなるチューブを作製し、さらにモールド成形法にてチューブ全体に波形領域を有する積層

ホースを作製した。

【0069】このホースの波形領域の太い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.7mm及び0.1mm、外

径11mm、内径9.4mmであり、細い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.85mm及び0.15mm、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースであった。

【0070】〔実施例5〕実施例2と同様にしてベレット3、ベレット4からなるチューブを作製し、さらにモールド成形法にてチューブ全体に波形領域を有する積層ホースを作製した。

【0071】このホースの波形領域の太い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.7mm及び0.1mm、外径11mm、内径9.4mmであり、細い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.85mm及び0.15mm、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースであった。

【0072】〔実施例6〕実施例3と同様にしてベレット5、ベレット6からなるチューブを作製し、さらにモールド成形法にてチューブ全体に波形領域を有する積層ホースを作製した。

【0073】このホースの波形領域の太い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.7mm及び0.1mm、外径11mm、内径9.4mmであり、細い部分の外層、内層の厚みは、それぞれ0.85mm及び0.15mm、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースであった。

【0074】〔比較例3〕比較例1と同様にしてベレット7からなるチューブを作製し、さらにモールド成形法にてチューブ全体に波形領域を有するPA12単層のホースを作製した。

【0075】このホースの波形領域の太い部分の厚みは、0.8mm、外径11mm、内径9.4mmであり、細い部分の厚みは1mm、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の単層ホースが得られた。

*

*【0076】〔比較例4〕比較例2と同様にして、外層がナイロン12のベレット7、内層がベレット4からなるチューブを作製し、さらにモールド成形法にてチューブ全体に波形領域を有する積層ホースを作製した。

【0077】このホースの波形領域の太い部分の厚みは、0.8mm、外径11mm、内径9.4mmであり、波形部の細い部分の厚みは1mm、外径8mm、内径6mmである燃料輸送用の積層ホースが得られた。

【0078】(4)このようにして実施例1～6および比較例1～4で得られたホースについて以下のようにして燃料透過性を測定した。

【0079】すなわち、上記ホースから60cmのホースをそれぞれ5本ずつ切り出し燃料透過性測定用のホースのサンプルとした。これに混合燃料であるFuel-CまたはFuel-M15を封入して両端を密封した。

【0080】まず、Fuel-C燃料を密封したホースサンプルを各例についてそれぞれ5本ずつ準備し、その重量を測定した後、60℃に保持した恒温槽中で150時間放置して重量変化を測定し、放置前後のホースの重量変化からホース単位外表面積当たりの燃料透過性-1〔g/m²・day〕を算出した。燃料透過性は5本のホースの平均値として表示した。

【0081】つぎに、Fuel-CをFuel-M15と入れ替えて同様な測定を行い燃料透過性-2〔g/m²・day〕を算出した。ただし、この場合は60℃で70時間放置とした。

【0082】得られた燃料透過性は、実際にホースの内層および外層の両者を透過する燃料の量を示す。結果を表2及び表3にまとめて示した。

【0083】

【表2】

	内層材料	外層材料	連続使用温度(℃)	燃料透過性-1 (g/m ² ・day)	燃料透過性-2 (g/m ² ・day)
実施例1	ETFE	ETFE	165	0.001>	0.01>
実施例2	PVdF	PVdF	150	0.001>	0.01>
実施例3	FEP	FEP	200	0.001>	0.01>
比較例1	PA12	PA12	90	18.8	160.6
比較例2	PVdF	PA12	90	1.42	5.54

【0084】

※ ※ 【表3】

	内層材料	外層材料	連続使用温度(℃)	燃料透過性-1 (g/m ² ・day)	燃料透過性-2 (g/m ² ・day)
実施例4	ETFE	ETFE	165	0.001>	0.01>
実施例5	PVdF	PVdF	150	0.001>	0.01>
実施例6	FEP	FEP	200	0.001>	0.01>
比較例3	PA12	PA12	90	21.5	180.3
比較例4	PVdF	PA12	90	1.66	7.24

【0085】

50 【発明の効果】本発明の燃料輸送用ホースは、ETFE

E、FEP、PVdF等の、耐熱性が高くかつ高温における揮発性炭化水素の漏れ防止性に優れたフッ素樹脂を内層および外層に用いて燃料ホースとすることにより、単に内層のみをフッ素樹脂層とする場合に比較して、自動車のエンジンルーム等の環境雰囲気の高い領域においても揮発性炭化水素の透過漏洩を、はるかに効果的に防止することができ、厳しい環境規制をクリアすることが可能である。また、内層のフッ素樹脂層は、導電性層で*

*あり、充分な帯電防止性を有する。

【0086】さらにまた、本発明の燃料ホースは、好ましくは波形領域を有することにより、曲げ加工することなく応力疲労や層間の剥離を伴わずに、エンジンルーム内の構造配置にあわせて、任意の角度で曲げて装着することが可能である。なお、波形領域を形成した場合でも、燃料透過性は全く損なわれていないことは、実施例からも明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 長島 雅子
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2
号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 CA42 C803
DA05 DA09 DA11 D808
4F100 AK04A AK04B AK04J AK17A
AK17B AK18A AK18B AK18J
AK19A AK19B AK19J AL01A
AL01B BA02 DA11 DA13
GB32 JD05 JG01A JG03
JG04A JJ03 YY00 YY00A